

특0152580

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C07C 19/08
B01J 23/26
B01J 27/12

(45) 공고일자 1998년 10월 15일
(11) 등록번호 특0152580
(24) 등록일자 1998년 06월 29일

(21) 출원번호 특1995-026126	(65) 공개번호 특1997-010719
(22) 출원일자 1995년 08월 23일	(43) 공개일자 1997년 03월 27일

(73) 특허권자 한국과학기술연구원 김은영
서울특별시 성북구 하월곡동 39-1
(72) 발명자 김훈식
서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST 원내아파트 9911호
이병권
서울특별시 도봉구 창4동 주공아파트 1912-1204
김홍곤
서울특별시 노원구 중계본동 라이프 아파트 109동 1002호
정문조
(74) 대리인 서울특별시 노원구 공릉동 254 우성아파트 9동 605호
박장원

심사관 : 박우근

(54) 1.1.1.2-테트라플루오로에탄, 펜타플루오로에탄 및 1.1.1-트리플루오로에탄의 병산 방법

요약

불화칼슘과, 삼산화크롬, 염화아연 및 염화제2철의 수용액을 혼합한 후 에탄올과 반응시켜 얻어지는 생성물을 소성함으로써 제조된 촉매의 존재하에, 1단계 반응으로서, 1.1.1-트리플루오로-2-클로로에탄(HFC-133a)과 불화수소를 반응시켜 1.1.1.2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 펜타플루오로에탄(HFC-125) 및 1.1.1.-트리플루오로에탄(HFC-143a)을 얻고, 2단계 반응으로서 1단계 반응생성물에 트리클로로에틸렌을 첨가하여 HFC-133a를 제조한 다음 HFC-134a, HFC-125 및 HFC-143a를 분리하고 HFC-133a를 1단계 반응으로 재순환시키는 것으로 이루어지는 2단계 기상반응에 의해, HFC-134a, HFC-125 및 HFC-143a를 동시에 제조하는 방법이 제공된다.

형세서

[발명의 명칭]

1.1.1.2-테트라플루오로에탄, 펜타플루오로에탄 및 1.1.1.-트리플루오로에탄의 병산방법

[발명의 상세한설명]

본 발명은 1.1.1.2-테트라플루오로에탄($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, 이하 HFC-134a), 펜타플루오로에탄(CF_3CHF_2 , 이하 HFC-125)과 1.1.1.-트리플루오로에탄(CF_3CH_3 , 이하 HFC-143a)을 동시에 합성하는 촉매를 제조하고, 이촉매를 사용하여 2단계의 기상반응에 의해 HFC-134a, HFC-125 및 HFC-143a를 병산하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 1단계 반응에서 1.1.1.-트리플루오로-2-클로로에탄($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, 이하 HFC-133a)과 불화수소(HF)를 철, 니켈, 크롬 및 아연 화합물로 이루어진 촉매준체 하에 반응시켜 HFC-134a, HFC-125 및 HFC-143a를 제조하고, 2단계 반응에서 1단계 반응생성물에 트리클로로에틸렌(CCl_2CHCl , 이하 TCE)을 첨가하여 HFC-133a를 제조한 다음, HFC-134a, HFC-125 및 HFC-143a를 분리하고 HFC-133a를 1단계 반응으로 다시 순환시키는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

냉매, 세정제 및 발포제로 널리 사용되던 CFC(Chlorofluorocarbon, 염화불화탄소) 화합물들이 성층권의 오존층을 파괴하는 주요인으로 밝혀짐에 따라 국제협약에 의해 이들의 생산 및 사용이 규제되기에 이르렀다. 따라서 이들 CFC 화합물을 대체할 수 있는 물질을 개발하기 위하여 장기간에 걸쳐 광범위하게 대상을 질에 대한 특성, 안전성 및 물리 화학적 성능을 시험한 결과, 디플루오로메탄(HFC-32), 트리플루오로메탄(HFC-23), 1.1-디플루오로에탄(HFC-152a), 1.1.1.2-테트라플루오로에탄(HFC-134a), 펜타플루오로에탄(HFC-125) 및 1.1.1.-트리플루오로에탄(HFC-143a) 등의 화합물이 유망한 CFC대체물질로 알려지게 되었다. 이들 중에서 HFC-134a는 그동안 주요 냉매로 사용되던 디클로로디플루오로메탄(CFC-12)의 유력한 대체품으로서 대량생산을 위해 많은 연구가 진행되고 있으나, 나머지 물질들은 용도 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태로서 서로 혼합하여 특수 냉매로 사용하는 방법이 시도되고 있다. 예컨대 HFC-134a, HFC-32 및 HFC-143a의 혼합물 또는 HFC-134a, HFC-32 및 HFC-125의 혼합물 등이 저온 냉매로서 실용화를 위한 연구가 진행중에 있다.

HFC-134a의 제조방법에 대해서는 EP 0 449 617 A2호 및 한국공개특허공보 제 91-16657호 등을 비롯하여

여러 기술이 공지되었다. EP 0 443 617 A2호에서는 TCE와 HF를 원료로 사용하여 2단계 반응에 의해 HFC-134a를 제조하는 방법이 설명되어 있으며, 한국 공개 특허공보 제 91-16657호에는 TCE와 HF를 원료로 사용하여 2단계로 HFC-134a를 제조할 때 불활성인 기체를 반응으로써 반응온도의 조절을 용이하게하고, 1,1-디플루오로-2-클로로에틸렌(CF_2CHCl , HCFC-1122)의 생성을 억제하는 방법이 기술되어 있다.

그 외, 미국특허 제 4,129,603호에는 수산화크롬을 수증기 하에서 처리한 다음 불화수소에 의해 크롬옥시플루오라이드의 형태로 만들어 HFC-134a의 제조반응에 사용하는 방법이 기술되어 있으나 HFC-134a와 분리가 어려운 HCFC-1122(CF_2CHCl)가 부산물로서 다양 생성되어 이것을 제거하기 위한 반응기가 추가로 요구된다는 단점이 있다.

독일특허 29 32 934호는 불화크롬 혹은 크롬옥시플루오라이드를 촉매로 사용하고 있다. 반응온도 400°C 부근에서 98%의 선택율을 보여주고 있으나 44시간 경과후 활성이 저하되고 있다. 또 반응물과 함께 산소를 연속적으로 공급하기 때문에, 생성되는 HCl의 분리가 어려워질 뿐만 아니라 수분으로 인해 장치의 부식이 촉진되는 등 공정상 불리한 면을 지니고 있다.

HFC-125의 제조방법으로서는 일본 공개특허공보 90-178237호 및 미국특허 3,258,500호에 기술된 바와 같이 알루미나 및 크롬을 주성분으로 하는 촉매 상에서 태트라클로로에틸렌(CCl_2CCl_2)를 HF를 반응시키는 방법과 일본 공개특허공보 92-29940호와 같이 알루미나를 주로 한 촉매상에서 HCFC-122($\text{CF}_2\text{ClCHCl}_2$)를 불화시킬 때 산소를 공존시켜 HCFC-123 (CF_2CHCl_2), HCFC-124(CF_3CHClF) 및 HFC-125(CF_3CHF_2)를 제조하는 방법 등이 알려져 있으나, HFC-125에 대한 낮은 선택성 및 과디한 부산물의 생성으로 인해 경제적인 방법이 되지 못하고 있다.

HFC-143a의 제조방법으로서 일본 공고특허공보 제 84-46211호와 미국특허 제 4,091,043호는 SbCl_5 촉매의 존재하에서 1,1,1-트리클로로에탄(CCl_3CH_2)을 HF와 반응시켜 HCFC-142f와 HFC-143a를 동시에 제조하는 방법을 제안하고 있으며, 이 방법에 의해 반응생성을 중 HFC-143a가 최고 80% 정도까지 얻어질 수 있는 것으로 기술되어 있다.

본 발명의 목적은 HFC-134a, HFC-125 및 HFC-143a를 동시에 제조할 수 있는 촉매와 이들의 병신 제조방법을 제공하는 것이다. CFC 대체물질은 공정 건설에 막대한 설비 투자가 소요되기 때문에 상당량의 생산능력을 지닌 공장이 건설되어야만 경제성이 있으므로 가까운 장래에 많은 수요를 기대하기 어려운 CFC 대체물질들을 제조하기 위한 대규모의 단위 공장의 건설에는 큰 위험 부담이 따르게 된다. 본 발명은 단일공장에서 상기 화합물들을 동시에 제조할 수 있는 촉매 및 병신 방법을 제공함으로써 별도의 공정 건설에 따르는 위험 부담없이 수요의 변동에 따라 각 화합물들의 생산비율을 조절하면서 경제적으로 이들을 생산하도록 하는 방법을 제공한다.

본 발명에서는 불화칼슘(CaF_2)을 삼산화크롬(Cr_2O_3)과 염화아연(ZnCl_2) 및 염화제2철(FeCl_2)의 수용액과 혼합한 후에 에탄올과 반응시켜 얻어지는 생성물을 소성함으로써 불소화 반응에서 산소의 공급이 없이도 촉매의 활성이 장시간 일정하게 유지되는 촉매를 제조할 수가 있었다. 산화크롬 촉매를 HFC-134a 제조반응에 사용할 때에는 촉매의 급격한 활성 저하를 방지하기 위해 산소의 공급이 필요하였지만 본 발명의 촉매를 사용하는 경우에는 촉매의 활성유지를 위한 산소의 공급이 불필요하게 됨으로써, 결과적으로 HCl의 분리가 훨씬 간편하게 된다. 아울러 산소에 의한 HCl의 불필요한 산화과정이 없어짐으로써 시스템(system)내에 수분의 존재 가능성이 훨씬 낮게 되어 부식에 대한 장치의 내구성을 향상시킬 수가 있다. 뿐만 아니라 본 발명에 따른 촉매는 HCFC-133a의 불균화 반응에 대한 활성이 뛰어나 HCFC-133a와 HF간의 불균화 반응에 의하여 HFC-125 및 HFC-143a를 동시에 생산할 수 있다는 장점이 있다.

본 발명의 촉매를 이용하여 HFC-134a, HFC-125, HFC-143a를 동시에 제조하기 위한 방법을 보다 구체적으로 기술하면 다음과 같다. 제 1반응기에는 HCFC-133a($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$)와 HF가 공급되며, HCFC-133a는 반응식 (1)과 같이 HF와 반응하여 HFC-134a($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$)를 생성하거나 반응식 (2)와 같이 불균화 반응을 일으켜 HFC-143a(CF_3CH_2)와 HCFC-123(CF_3CHCl_2)를 생성한다. 생성된 HCFC-123은 반응식 (3)-(4)와 같이 HF와 반응하여 HCFC-124(CF_3CHClF)와 HFC-125(CF_3CHF_2)를 생성하게 된다. 제 1반응기로부터 나오는 반응 혼합물은 추가로 공급되는 TCE(CCl_2CHCl)과 함께 제 2 반응기로 공급되어 제 2 반응기에서는 반응식 (5)에 의해 HCFC-133a를 생성하게 된다. 제2 반응기에서 유출되는 반응 생성물은 HCl, HFC-134a, HFC-125 및 HFC-143a등이 분리된 후 제1반응기로 다시 순환한다.

반응식 1



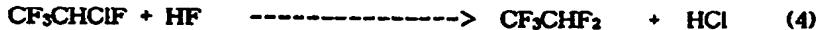
반응식 2



반응식 3



반응식 4



반응식 5



본 발명의 촉매는 Cr과 Ca의 몰비가 1:0.5 내지 1:160이 적당하며 바람직하게는 1:1 내지 1:8의 범위인 것이 좋다. Cr에 대한 Fe 및 Zn의 몰비는 각각 0.05-0.80이고 바람직하게는 0.1-0.5인 것이 좋다.

본 발명에 따른 제 1반응기의 온도는 300-450°C의 범위가 적당하며 바람직하게는 320-400°C 범위인 것이 좋다. 접촉시간은 1-60초의 범위이며, 바람직하게는 5-30초인 것이 좋다. HF/133a의 몰비는 1-30의 범위에서 수행할 수 있으나 HCFC-133a간의 불균화 반응으로부터 생성될 수 있는 HFC-125와 HFC-143a의 생성량을 크게하기 위해서는 HF/133a의 몰비를 4-10 범위에서 운전하는 것이 좋다. HF/133a의 몰비가 4 보다 낮은 경우 촉매의 수명이 단축될 수 있으며 HF/133a의 몰비가 100이상으로 높은 경우 생산성이 저하되어 비경제적이다.

제 2반응기의 반응온도는 200-400°C의 범위이며, 바람직하게는 230-320°C의 범위에서 수행 할 수 있다. 접촉시간은 1-20초의 범위이며, 바람직하게는 2-6초이다. HF/TCE의 몰비는 10-50의 범위이며 바람직하게는 20-40에서 운전하는 것이 효과적이다.

본 발명에 따른 반응의 압력은 생성되는 HCl의 분리를 원활히 하기 위해 7-10kg/cm²로 운전하는 것이 좋다. 반응장치의 재질로는 HCl 및 HF와 같은 부식성 물질에 견딜 수 있는 니켈-200/201이나 인코넬-600(Inc Alloy International)이 적합하다.

본 발명의 실시예로서 사용한 장치는 다음과 같다. 제 1 반응기는 용량 500cc, 제2반응기는 용량 150cc인 인코넬 재질의 단관형 반응기를 각각 사용하였으며, 제 1 반응기와 제 2반응기에 각각 500g, 150g의 촉매를 충전하였다. 부수장치로서 기화기, 예열기 및 증류탑들을 사용하였다. 자동 온도 조절기가 부착된 원통형 전기로 내부에 반응기를 설치하고, 원료 물질들은 정량 펌프를 사용하여 유량을 조절하여 반응기로 공급하였다. 제 1반응기 직전에 예열기를 설치하여 반응 원료가 모두 기체 상태로 반응기로 공급되도록 하였으며, 예열기의 유출 온도를 제 1반응기 입구의 설정 온도와 같도록 조절하였다.

제1 반응기에서 유출되는 반응 생성물은 기화기에서 추가 공급되는 액상 원료와 혼합후 기체 상태로 제 2 반응기로 공급되었으며 기화기의 유출 온도는 제 2반응기 입구의 설정 온도와 같도록 조절하였다.

본 발명에서 HCFC-133a의 전환율, HFC-134a, HFC-125 및 HFC-143a의 선택도는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{HCFC-133a 반응량} \\ \text{HCFC-133a 전환율(%)} = \frac{\text{HCFC-133a 반응량}}{\text{HCFC-133a 공급량}} \times 100$$

$$\text{HFC-134a 선택도(%)} = \frac{\text{HFC-134a 생성량}}{\text{HCFC-133a 반응량}} \times 100$$

$$\text{HFC-125 선택도(%)} = \frac{\text{HFC-125 생성량}}{\text{HCFC-133a 반응량}} \times 100$$

$$\text{HFC-143a 선택도(%)} = \frac{\text{HFC-143a 생성량}}{\text{HCFC-133a 반응량}} \times 100$$

[실시예 1]

촉매의 제조

냉각기와 교반기가 부착된 5리터 용량의 플라스크에서 300g의 CrO_3 , 150g의 FeCl_2 , 140g의 ZnCl_2 와 940g의 CaF_2 를 혼합하여 1800cc의 물에 용해시킨 다음, 이를 교반하여 95%의 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 300cc를 약 4시간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 혼합용액의 온도를 90°C까지 서서히 올린 다음, 이를 환류시키면서 16시간 동안 유지하였다. 다시 온도를 상온으로 내린 후 여과하여 얻어진 침전을 120°C에서 약 5시간 건조하였다. 건조된 촉매를 300-400°C에서 5시간 동안 소성한 다음, 4mm×4mm의 원통형 펠릿(pellet)으로 만들어 반응에 사용하였다.

[실시예 2-7]

실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하여 Cr과 Ca 및 금속성분의 중량비를 표1과 같은 조성이 되도록 하였다.

(표 1)

제조된 촉매의 조성

실시예	촉매의 조성 (몰비)
2	$\text{Cr} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zn} = 1 : 1 : 0.1 : 0.1$
3	$\text{Cr} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zn} = 1 : 3 : 0.2 : 0.2$
4	$\text{Cr} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zn} = 1 : 6 : 0.4 : 0.4$
5	$\text{Cr} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zn} = 1 : 8 : 0.5 : 0.5$
6	$\text{Cr} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zn} = 1 : 4 : 0.5 : 0.1$
7	$\text{Cr} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zn} = 1 : 1 : 0.1 : 0.2$

[실시예 8]

실시예 1에서 제조한 촉매를 사용하여 HCFC-133a와 HF와 유량이 각각 0.7g-mol/hr 및 10g-mol/h가 되도록 혼합하여 예열기를 거쳐 제 1 반응기에 공급하였다. 제 1 반응기의 접촉시간은 상온, 상압기준 약 7초였다. 반응온도는 360°C, 압력은 8기압으로 유지하였다.

제1반응기에서 유출되는 반응 생성물중 유기물의 몰 조성은 다음과 같았다.

HCFC-133a 73.6%, HFC-134a 20.6%, HFC-125 2.8%

HFC-143a 2.7% HCFC-124 0.2%, HCFC-123 0.1%

이 결과를 분석하면 HCFC-133a의 전환율 26.4%, HFC-134a로의 선택도 78.0%, HFC-125의 선택도 10.6%, HFC-143a의 선택도 10.2%인 것으로 나타났다. 제 1 반응기에서 유출되는 반응 생성 혼합물을 기회기에서 0.5g/mol/hr 유량의 TCE와 혼합한 후, 제 2 반응기로 공급하였다. 제 2 반응기의 온도는 240-300°C로 유지하였다. 제2 반응기에서 유출되는 최종 반응생성물 중 유기물의 몰 조성은 다음과 같았다.

HCFC-133a 81.5%, HFC-134a 13.7%, HFC-125 1.5%

HFC-143a 1.4% HCFC-124 0.2%, HCFC-123 0.0%

기타 0.2%

[실시예 9-17]

실시예 1과 동일한 장치 및 방법에 의해 촉매의 종류 및 반응조건을 변화시켰을 때의 결과는 표2와 같다.

(표 2)

죽매 및 반응조건에 따른 HCFC-133a의 전환율 및

HFC-134a, HFC-125, HFC-143a 선택도의 변화

실험 시 에	사용 속도	제 1 반응기 반응 조건			133a 전환율 (%)	134a 선택도 (%)	125 선택도 (%)	143a 선택도 (%)	제 2 반응기 반응 조건		TCE 전환율 (%)					
		반응 온도 (°C)	접촉 시간 (초)	HF/ 133a (몰비)					HF/ TCE (몰비)	접촉 시간 (초)						
9	실시예2	340	10	6.0	23.1	69.6	4.9	5.1	30	5	100.0					
10	실시예3	340	15	10.0	25.3	82.4	8.5	8.9	30	3	98.5					
11	실시예4	340	20	8.0	26.5	75.8	11.8	12.3	25	7	100.0					
12	실시예5	350	30	8.0	30.7	69.7	14.7	15.2	25	10	100.0					
13	실시예6	350	20	8.0	29.4	71.0	14.1	14.6	20	7	99.2					
14	실시예7	350	15	7.0	24.9	81.4	8.9	9.4	20	5	97.3					
15	실시예1	380	10	7.0	33.1	63.7	17.7	18.2	40	3	100.0					
16	실시예5	220	5	7.0	15.9	91.6	3.8	4.2	35	2	98.0					
17	실시예6	400	7	4.0	36.8	49.8	24.9	25.3	20	10	100.0					

(57) 청구의 범위

청구항 1

불화 칼슘(CaF_2)을 삼산화크롬(CrO_3)과 염화아연(ZnCl_2) 및 염화제2철(FeCl_2)의 수용액과 혼합한 후 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)과 반응시켜 얻어지는 생성물을 소성함으로써 얻어지는 불소화 죽매의 존재하에. 제 1단계로 제 1 반응기에서 1,1,1,-트리플루오로-2-클로로에탄(CFCH_2Cl , HCFC-133a)을 HF와 반응시켜 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a: CFCH_2F) 펜타플루오로에탄(HFC-125: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) 및 1,1,1,-트리플루오로에탄(HFC-143a: CF_3CH_3)을 제조하고. 제 2단계로서. 제 2반응기에서 제 1단계 반응생성물에 트리클로로에틸렌(TCE: CCl_2CHCl)을 첨가하여 HCFC-133a를 제조한 다음. 제2단계 반응생성물로부터 HCl, HFC-134a, HFC-125 및 HFC-143a를 분리한 후. 제 1반응기로 HCFC-133a를 재순환시키는 것으로 이루어지는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(HFC-134a: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$), 펜타플루오로에탄(HFC-125: CF_3CHF_2) 및 1,1,1-트리플루오로에탄(HFC-143a: CF_3CH_3)의 병산방법

청구항 2

제1항에 있어서. 불소화 죽매의 조성이 Cr과 Ca의 몰비가 1:1 내지 1:8이고: Cr과 Fe의 몰비가 1:0.1내지 1:0.5이며: Cr과 Zn의 몰비가 1:0.1 내지 1:0.5인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서. 제 1단계 반응의 온도가 320-400°C인 방법

청구항 4

제1항에 있어서. 제 1단계 반응의 HF/HCFC-133a 몰비가 4-10인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서. 제 1단계 반응의 접촉시간이 5-30초인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서. 제 2단계 반응의 온도가 230 내지 300°C인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서. 제2단계 반응의 접촉시간이 2-6초인 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서. 제 2단계 반응의 HF/TCE의 몰비가 20-40인 방법.